

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-109147

(43) 公開日 平成7年(1995)4月25日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 4/08				
B 6 0 J 1/00		Z 7447-3D		
C 0 3 C 3/095				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平5-258126	(71) 出願人	000004008 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
(22) 出願日	平成5年(1993)10月15日	(72) 発明者	中口 國雄 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
		(72) 発明者	内野 隆司 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
		(72) 発明者	年清 義一 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大野 精市

## (54) 【発明の名称】 紫外線吸収灰色ガラス

## (57) 【要約】

【目的】 熱膨張率の小さい、紫外線吸収灰色ホウケイ酸ガラスを提供する。

【構成】 重量％で表示して、73.29%のSiO<sub>2</sub>、17.82%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2.39%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.31%のBaO、0.92%のLi<sub>2</sub>O、1.51%のNa<sub>2</sub>O、2.75%のK<sub>2</sub>O、0.50%のCeO<sub>2</sub>、0.50%のEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.006%のCoOから成り、C光源を用いて測定した主波長が、595.1nm、刺激純度が1.87%、太陽紫外線透過率が16.3%である紫外線吸収灰色ガラス。

【効果】 熱膨張率が小さく、化学的耐久性に優れた紫外線吸収灰色ガラスであるので、防火用窓ガラスに用いる板ガラスとして好適である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量％で表示して、71～83％のSiO<sub>2</sub>、10～20％のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1～4％のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0～0.6％のMgO、0～0.6％のCaO、0～2％のBaO、0～1％のZnO、0～2％のLi<sub>2</sub>O、0～6％のNa<sub>2</sub>O、0～5％のK<sub>2</sub>O、0.1～1.0％のCeO<sub>2</sub>、0～0.4％のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0～0.2％のTiO<sub>2</sub>、0～1.0％のEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.001～0.02％のCoO、0～0.01％のNiOから成ることを特徴とする紫外線吸収灰色ガラス。

【請求項2】 5mm厚みに換算したガラスの、C光源による主波長が570～615nm又は補色主波長が480～560nmであることを特徴とする請求項1に記載された紫外線吸収灰色ガラス。

【請求項3】 5mm厚みに換算したガラスの、C光源による刺激純度が3％以下であることを特徴とする請求項1に記載された紫外線吸収灰色ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は建築用、車両用ガラスに関する。詳しくは紫外線吸収に優れた灰色の建築用、車両用ガラスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から用いられてきた建築用、車両用ガラスは、ほとんどが所謂ソーダ石灰シリカガラスであり、本発明に係るようなホウケイ酸ガラスは用いられていない。しかし近時、従来の網入りガラスに替わる建築用防火ガラスとして、熱膨張率の小さい透明なホウケイ酸ガラスが提案されている。例えば、ドイツ国のショット社の考案になるpyran、本発明者らが提案した低膨張ガラス(特開平1-93437号公報)等がある。

【0003】建築物、あるいは車両の設計デザイン面からは着色ガラスが望まれるが、本発明者らは特開平4-28034号公報、特開平4-285026号公報において、熱膨張率の小さな着色ホウケイ酸ガラスを提案した。

【0004】他に着色ホウケイ酸ガラスは、米国特許第4116704号に開示されているが、そこに記載されているガラスは、透明な明るい灰褐色のガラスであり、本発明のガラスとは異なる色調を有するものである。さらに米国特許第4379851号に開示されている着色ホウケイ酸ガラスも、透明な明るい灰褐色のガラスであり、本発明のガラスとは異なる色調を有するものである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】さらに最近は、家具調度品や展示品あるいは車両の内装品等を日焼けによる変色、退色から守る、着色した紫外線吸収ガラスが望まれ

ている。しかし、前述の着色ガラス(特開平4-28034号公報、特開平4-285026号公報)は紫外線吸収成分としてはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するのみであり、紫外線吸収能力は大きくはなかった。鉄分を増やして無理に紫外線吸収を大きくすると、可視光線透過率が低下し、刺激純度が上昇するという不都合があった。

【0006】本発明は、上記従来の問題点を解決し、従来存在しなかった熱膨張率の小さい紫外線吸収灰色ホウケイ酸ガラスを提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1の紫外線吸収灰色ガラスは、重量％で表示して、71～83％のSiO<sub>2</sub>、10～20％のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1～4％のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0～0.6％のMgO、0～0.6％のCaO、0～2％のBaO、0～1％のZnO、0～2％のLi<sub>2</sub>O、0～6％のNa<sub>2</sub>O、0～5％のK<sub>2</sub>O、0.1～1.0％のCeO<sub>2</sub>、0～0.4％のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0～0.2％のTiO<sub>2</sub>、0～1％のEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.001～0.02％のCoO、0～0.01％のNiOから成ることを特徴とする。

【0008】ただし、ここでFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はガラスに含有される全ての酸化鉄をFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して示す。また、CeO<sub>2</sub>はガラスに含有される全ての酸化セリウムをCeO<sub>2</sub>に換算して示してある。

【0009】該紫外線吸収灰色ガラスは好ましくは、5mm厚みに換算したガラスのC光源による主波長が、570～615nm又は補色主波長が480～560nmである。

【0010】該紫外線吸収灰色ガラスは好ましくは、5mm厚みに換算したガラスのC光源による刺激純度が3％以下である。

## 【0011】

【作用】以下に本発明の紫外線吸収灰色ガラス組成限定理由について説明する。

【0012】SiO<sub>2</sub>はB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と共にガラスの骨格を形成する。SiO<sub>2</sub>が71％未満では熱膨張係数が大きく成りすぎて、耐熱性が低下する。83％を越えるとガラスの溶解性が低下する。

【0013】B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はガラスの熱膨張係数を大きくすることなく、ガラスの溶解性を向上させる。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が10％未満ではガラスの溶解性が低下する。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が20％を越えるとガラスの化学的耐久性が低下する。

【0014】Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はガラスの化学的耐久性を向上させる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が1％未満ではガラスの化学的耐久性が低下する。4％を越えるとガラスの溶解性が悪くなる。

【0015】MgO、CaO、BaO、ZnOは必須成分ではないが、溶解性の向上、化学的耐久性の向上のために、必要に応じて用いることができる。但しこれらの成分はガラスの熱膨張係数を大きくするので、その上限

はMgO、CaOは0.6%、BaOは2%、ZnOは1%とする。又これら二価金属酸化物の合計は2%を越えないことが望ましい。

【0016】Li<sub>2</sub>Oはガラスの高温での粘度を下げ、溶解性を向上させる。Li<sub>2</sub>Oが2%を越えても効果の増大はなく、原料費が増加するので2%を上限とする。

【0017】Na<sub>2</sub>Oもガラスの溶解性を向上させるが、6%を越えるとガラスの熱膨張係数が大きくなり好ましくない。

【0018】K<sub>2</sub>Oもガラスの溶解性を向上させるが、同時にNa<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>Oとの組み合わせによりガラスの化学的耐久性を向上させる。しかし5%を越えるとガラスの粘度が増大すると共に、ガラスの熱膨張係数を増大させるので好ましくない。

【0019】CeO<sub>2</sub>はガラスに存在する全ての酸化セリウムを、CeO<sub>2</sub>に換算した数値として示している。CeO<sub>2</sub>は紫外線を吸収する成分であるが、0.1%以下では紫外線吸収の効果が低く、1.0%を越えるとガラスの着色が強くなりすぎて好ましくない。

【0020】Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はガラスに存在する全ての酸化鉄をFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算した数値を示している。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は紫外線を吸収する成分であるが、同時にガラスを着色する。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0.4%を越えると着色が強くなりすぎるので、0.4%を上限とする。

【0021】TiO<sub>2</sub>は紫外線吸収成分であるが、CeO<sub>2</sub>及び、或いはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と共存するとガラスを強く着色するので0.2%を上限とする。

【0022】Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はCeO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>による着色に赤味を与えるのに用いる。Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が1%を越

えるとガラスが赤くなりすぎるので好ましくない。

【0023】CoOはガラスを青くすると共に、CeO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>による着色の刺激純度を下げる作用があるが、0.001%未満では効果が少なく、0.02%を越えるとガラスの可視光線透過率が低下して好ましくない。

【0024】NiOはガラスにオレンジ色を与える効果があるが、0.01%を越えるとオレンジ色が強くなりすぎて好ましくない。

【0025】以上の成分の他に、本発明の主旨を損わない範囲で、清液剤（例えばAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SO<sub>3</sub>、Cl、F等）を含んでもよい。

【0026】

【実施例】以下に、本発明を表を参照して詳細に説明する。

【0027】表1、表2、表3の組成となるようにガラス原料を調合し、容量が約250mlの90Pt-10Rhの坩堝にバッチを投入して、電気炉中で1550℃-20時間の溶融を行った。溶融したガラスを、予熱したステンレス鉄板上に流し出した後、700℃に保持された電気炉に30分間保持して徐冷した。徐冷されたガラスを切断、研磨して光学特性測定用の試料とした。表1に示す光学特性は、5mm厚みの試料をC光源を用いて測定した結果を示す。尚、太陽紫外線透過率は、エアマスが2の時の太陽放射エネルギーの分光透過率を用いて求めた。

【0028】

【表1】

表 1

(重量%)	実 施 例				
	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	73.29	71.98	73.48	74.35	74.05
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.82	18.85	17.62	17.70	17.82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.89	3.40	2.89	2.40	2.89
MgO	0	0.31	0	0	0
CaO	0	0	0	0.31	0
BaO	0.31	0	0	0	0
ZnO	0	0	0.31	0	0
Li <sub>2</sub> O	0.92	0.92	0.92	0.84	0.84
Na <sub>2</sub> O	1.51	0.51	1.11	1.39	1.39
K <sub>2</sub> O	2.75	3.52	3.15	2.50	2.50
CaO <sub>2</sub>	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0
TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50	0	0.50	0	0.50
CoO	0.006	0.007	0.009	0.008	0.012
NiO	0	0.006	0.010	0	0
Y (%)	80.4	80.5	75.7	82.4	73.7
λ <sub>d</sub> (nm)	595.1	572.0	588.2	570.9	
λ <sub>e</sub> (nm)					553.0
P <sub>o</sub> (%)	1.87	2.75	2.88	1.98	2.50
T <sub>o</sub> (%)	84.7	84.1	81.9	85.3	82.2
T <sub>uv</sub> (%)	18.3	17.1	15.7	17.5	16.2

【0029】

\* \* 【表2】

表 2

(重量%)	実 施 例				
	6	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	73.10	79.32	73.60	73.39	78.56
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.82	13.00	17.82	17.82	13.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.39	2.22	2.39	2.39	2.22
MgO	0	0	0	0	0
CaO	0	0	0	0	0
BaO	0	0	0	0	0
ZnO	0	0	0	0	0
Li <sub>2</sub> O	0.92	0	0.92	0.92	0
Na <sub>2</sub> O	1.51	4.18	1.51	1.51	4.18
K <sub>2</sub> O	2.75	0.02	2.75	2.75	0.02
CeO <sub>2</sub>	0.50	0.48	0.80	0.80	0.30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0.16	0.20	0.20	0.20
TiO <sub>2</sub>	0	0.16	0	0	0
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	0.45	0	0.20	1.00
CoO	0.005	0.011	0.014	0.014	0.015
NiO	0	0	0	0.005	0
Y (%)	80.1	89.7	70.2	70.0	58.2
λ <sub>d</sub> (nm)	808.3	577.5	575.1	581.2	
λ <sub>c</sub> (nm)					493.5
P <sub>e</sub> (%)	2.51	1.38	2.70	2.94	1.84
T <sub>o</sub> (%)	84.8	79.5	80.1	80.1	74.6
T <sub>uv</sub> (%)	15.4	18.8	14.5	14.1	12.1

【0030】

\* \* 【表3】

表 3

(重量%)	実 施 例			比 較 例	
	1 1	1 2	1 3	1	2
SiO <sub>2</sub>	79.94	79.67	79.08	73.95	79.58
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.00	13.00	13.00	17.82	13.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.22	2.22	2.22	2.39	2.22
MgO	0	0	0	0	0
CaO	0	0	0	0	0
BaO	0	0	0	0	0
ZnO	0	0	0	0	0
Li <sub>2</sub> O	0	0	0	0.92	0
Na <sub>2</sub> O	4.18	4.18	4.18	1.51	4.18
K <sub>2</sub> O	0.02	0.02	0.02	2.75	0.02
CoO <sub>2</sub>	0.63	0.80	0.80	0	0.80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0.10	0.10	0.25	0.20
TiO <sub>2</sub>	0	0	0.10	0	0
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0.50	0.38	0
CoO	0.009	0.013	0.020	0.035	0
NiO	0	0	0	0	0
Y (%)	70.0	82.7	52.7	70.7	79.3
λ <sub>d</sub> (nm)	573.4	570.2	581.3	591.4	
λ <sub>e</sub> (nm)					576.6
P <sub>a</sub> (%)	2.78	2.78	1.41	2.59	12.98
T <sub>a</sub> (%)	79.4	75.9	71.2	76.8	83.5
T <sub>uv</sub> (%)	15.3	12.1	7.3	28.5	13.0

【0031】表1、表2、表3において、Yは可視光線透過率を、λ<sub>d</sub>は主波長を、λ<sub>e</sub>は補色主波長を、P<sub>a</sub>は刺激純度を、T<sub>a</sub>は太陽放射透過率を、T<sub>uv</sub>は太陽紫外線透過率をそれぞれ表す。

【0032】本発明による実施例のガラスは、CeO<sub>2</sub>の紫外線吸収能力が高いために、いずれも紫外線透過率が20%以下である。これに対して比較例1は、紫外線\*

\*吸収成分がFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であるため、紫外線透過率が28%と大きく好ましくない。また、比較例2はCeO<sub>2</sub>が含有されているため、紫外線透過率は13%と小さいが、CoOが含まれていないために、刺激純度が12.98%と大きく、灰色ガラスとしては好ましくない。

【0033】

【発明の効果】本発明による紫外線吸収灰色ガラスは、

熱膨張係数が小さく、化学的耐久性に優れ、紫外線吸収  
が大きいので、特に高層ビルの窓ガラスに用いる板ガラ

スとして好適である。